BEITRÄGE ZUR

ERMITTELUNG DES PHOSPHORS

BEI

GERICHTLICH-CHEMISCHEN UNTERSUCHUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ERLANGEN

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

PAUL HOLLEFREUND

AUS RATHENOW.

ERLANGEN

1890.

Herrn

Dr. Carl Bischoff

als Zeichen der Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet

vom **Verfasser.**

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545809_0048

Bei der grossen Giftigkeit des Phosphors und der allgemeinen Zugänglichkeit desselben in Gestalt der Zündhölzer, Phosphorpillen und dergl. gehören absichtliche und unabsichtliche Vergiftungen mit diesem Körper durchaus nicht zu den Seltenheiten; daher bildet gerade die Auffindung des Phosphors sehr häufig den Gegenstand der Untersuchung in gerichtlichen Fällen. Umsomehr muss es befremden, dass die Zulässigkeit der zur Ermittelung des Phosphors üblichen Methoden, nicht über jeden Zweifel erhaben ist, und man in der Litteratur vielen Mitteilungen begegnet, welche die Anwendung jener Methoden als recht bedenklich erscheinen lassen.

So findet sich bei Otto[1]) folgende Anmerkung:

„Obgleich das zuletzt beschriebene Verfahren der Nachweisung des Phosphors nichts zu wünschen übrig lässt, (Destillation des Untersuchungsobjectes im Kohlensäurestrom unter Vorlage von Silbernitratlösung und Prüfung der letzteren auf Phosphorsilber im Dusart-Blondlot'schen Apparat) ist durch dasselbe doch nicht in jedem Falle der Beweis für das Vorhandensein von Phosphor zu erbringen. Selmi hat nämlich nachgewiesen, dass faulende tierische Stoffe, z. B. Gehirn, Eiweiss, ja selbst in Weingeist aufbewahrte menschliche Leichenteile, Phosphorverbindungen enthalten können, welche sich mit Wasserdämpfen verflüchtigen und in Silberlösung einen Niederschlag erzeugen, der im Dusart-Blondlot'schen Apparat die Phosphorreactionen giebt. Im Hinblick auf solche Thatsachen ist unter Umständen der völlig unantastbare Beweis für das Vorhandensein von Phosphor nur dann als geliefert anzusehen, wenn bei dem Mitscherlich'schen Versuche in der Kühlröhre die leuchtenden Dämpfe beobachtet wurden."

Aus dem obigen Grunde soll ferner auch die Behandlung des Untersuchungsobjectes mit Zink und Schwefelsäure zur Ermittelung der phosphorigen Säure (Verfahren nach Dusart-Blondlot) zu irrigen Resultaten führen. Prof. Poleck[2]) schreibt diesbezüglich in einem gerichtlichen Gutachten, nachdem er in den verschiedenen Organen phosphorige Säure nur durch die Dusart-Blondlot'sche Methode hat nachweisen können:

[1]) Otto, Ausmittelung der Gifte. 1884. S. 24 u. 25.
[2]) Archiv d. Pharm. 1887. Bd. 25. Heft 5. Seite 205.

„Die phosphorige Säure ist weder ein normaler Bestandteil des Organismus, noch entsteht sie auf irgend eine Weise durch Reduction der Phosphorsäure, welche ihrerseits ein normaler Bestandteil aller Organismen, selbst in faulenden tierischen Substanzen nicht in phosphorige Säure oder Phosphorwasserstoff zurückgeführt wird, wie dies durch Versuche von Fresenius, Neubauer, Selmi etc. überzeugend bewiesen ist. Nur aus faulendem Gehirn, einem sehr phosphorreichen Organe, will Selmi stets ein phosphorhaltiges Destillat erhalten haben."

Weiter kommt dann Poleck unter Voraussetzung der Richtigkeit der Selmi'schen Beobachtungen in seinem Gutachten zu der Erklärung, dass die Untersuchung der in Frage stehenden Leichenteile, welche neben Stücken von Milz, Niere, Herz und Lunge, auch aus Stücken von Gehirn bestanden, eventuell nur deshalb Phosphorreactionen gegeben habe, weil sich durch die Fäulnis des Gehirns flüchtige phosphorhaltige Producte gebildet hätten. Poleck hält somit nur den Nachweis des Phosphors in Magen und Dünndarm für absolut sicher.

Aber selbst dieser letzte Befund müsste, wenn die von Selmi angestellten Untersuchungen richtig sind, durchaus in Frage gestellt werden; denn Selmi hat nicht nur bei der Fäulnis des Gehirns flüchtige Phosphorproducte auftreten sehen[1]), sondern er berichtet in einem kurz darauf folgenden Aufsatze[2]), dass sich auch in den übrigen Leichenteilen flüchtige phosphorhaltige Verbindungen hätten nachweisen lassen, wenn er dieselben nach einer gewissen, daselbst angegebenen Methode behandelt hätte.

Wir finden in der Litteratur über diesen Gegenstand noch vielfache andere Hinweise auf die Selmi'schen Beobachtungen[3]), und wenn dieselben auch z. B. von Dragendorff[4]) in Zweifel gestellt wurden, so sind sie

---

[1]) Atti della reale accad. dei Lincei 1875—76. Ser. II Vol. III. S. 269.

[2]) Mem. dell' accad. di Bologna 1877. Ser. III Vol. VIII. S. 651.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XI. S. 1691 etc.

[4]) Dragendorff, Ermittelung von Giften. 1888. S. 99.

doch noch durch keine exacten Versuche widerlegt worden. Bevor Selmi seine diesbezüglichen Veröffentlichungen machte, hatten Fresenius und Neubauer[1]) constatirt, dass sich in gefaultem Blute, dem sogar vor der Fäulnis noch phosphorsaures Ammonium-Magnesium zugesetzt war, desgl. in einem faulen Menschenmagen und in einem sehr faulen Darmkanal kein Phosphorwasserstoff durch Erwärmen auf 60—70° und Durchleiten von Kohlensäure nachweisen liess, dass ferner auch Phosphorsäure und deren Verbindungen[2]) durch nascirenden Wasserstoff nicht zu phosphoriger Säure reducirt würden. Mit diesen Thatsachen war auch Selmi zuerst in Uebereinstimmung gewesen, während er schliesslich mit anderen Untersuchungsmethoden zu den obigen abweichenden Beobachtungen kam.

Für die Richtigkeit derselben schienen mehrere Gründe zu sprechen, denn da die schwefelhaltigen Verbindungen des Organismus unter dem Einfluss der Verwesung Schwefelwasserstoff liefern, und da man auch in der neueren Zeit gefunden hat, dass in Fällen von Arsenvergiftungen das Arsen bei der Fäulnis der Organe als Arsenwasserstoff wahrgenommen werden kann, so wäre es auch denkbar, dass die complicirten phosphorhaltigen Verbindungen, wie sie besonders im Gehirn und Blut vorhanden sind, durch die Verwesung derartig zersetzt würden, dass bei der Destillation Phosphorwasserstoff oder sonstige flüchtige Phosphorproducte auftreten.

Eine Wiederholung der Selmi'schen Versuche schien mir durchaus geboten; denn da in vielen Fällen, die zur Untersuchung gelangen, der Phosphor nicht mehr durch das charakteristische Leuchten im Mitscherlich'schen Apparat wahrgenommen, sondern oft nur noch im Destillat, oder als Oxydationsproduct in Gestalt der phosphorigen Säure allein nach dem Dusart-Blondlot'schen Verfahren ermittelt werden kann, so ist doch ein Haupterfordernis, dass die Anwendbarkeit dieser Methoden eine absolut zweifellose ist. Sie wäre aber durchaus unbrauchbar, wenn die Selmi'schen Beobachtungen sich als richtig

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chem. I. S. 343.
[2]) Zeitschrift f. analyt. Chem. VI. S. 203 u. 297.

erweisen, weil man dann häufig Phosphor ermitteln würde, wenn auch keine Vergiftung mit demselben vorläge.

Die vorliegende Arbeit soll sich ferner noch mit einigen Verbindungen beschäftigen, deren Gegenwart bei Anwendung des Mitscherlich'schen Verfahrens das Leuchten des Phosphors verhindern soll, wie verschiedene Lehrbücher und Fachschriften angeben[1]). Zahlreiche Untersuchungen im Laboratorium des Herrn Dr. C. Bischoff zu Berlin und weitere von mir diesbezüglich angestellte Beobachtungen haben gezeigt, dass obige Angaben der Richtigstellung bedürfen. Für diejenigen Stoffe, die das Leuchten beeinträchtigen und durch Application als Medicamente eventuell bei Untersuchungen in Betracht kommen können, glaubte ich einige nähere Angaben machen zu sollen.

Ausserdem sollen die folgenden Zeilen noch das viel besprochene und bestrittene Kapitel behandeln, ob und in welcher Form der Phosphor in das Blut übergeht, und ob er in den verschiedenen Organen als solcher, oder als Oxydationsproduct, oder garnicht nachzuweisen ist. Da der erstere Fall durch die Untersuchungen dargethan wurde, so habe ich quantitative Bestimmungen bei den einzelnen Organen ausgeführt, welche über die Verteilung des Phosphors im tierischen Organismus näheren Aufschluss geben. Im Anschluss daran folgen dann noch weitere quantitative Versuche, die darthun, in welcher Zeit die Oxydation des Phosphors und der phosphorigen Säure in den Organen vor sich geht, und wie lange es im Allgemeinen möglich sein dürfte, post mortem den Phosphor nachzuweisen.

Prüfung der von Selmi gemachten Angaben über die Entwickelung von flüchtigen Phosphorproducten in Leichen.

Nachdem von Selmi in einer Abhandlung[2]) gesagt war, dass er flüchtige Phosphorproducte aus der Fäulnis des Gehirns und der Leber, aber niemals aus anderen Eingeweiden und Muskelfleisch gefunden hätte, berichtet

[1]) werden später im Text genannt werden.
[2]) cf. Seite 6 [1]).

er in einer weiteren Abhandlung[1]) der Akademie der Wissenschaften zu Bologna, dass es ihm nachträglich gelungen sei, auch in anderen Leichenteilen flüchtige Phosphorproducte zu ermitteln. Die von Selmi angegebene Methode habe ich den folgenden Untersuchungen zu Grunde gelegt und bin zu folgenden Resultaten gekommen.

Das erste Untersuchungsobject war eine Gehirnmasse von einem Pferd, welche durch vierwöchentliches Liegen an der Luft schon stark in Verwesung übergegangen war. Gewicht betrug 800 g, Reaction war stark alkalisch. Das Gehirn wurde mit Alkohol übergossen und bei Seite gestellt. Nach zwei Wochen hatte sich der Alkohol bedeutend getrübt und gefärbt, die Reaction war alkalisch. Derselbe wurde vom Gehirn getrennt, letzteres mit neuem Alkohol nachgewaschen, die Waschflüssigkeit mit dem ersten Alkohol vereint, filtrirt und im Wasserstoffstrom der Destillation unterworfen, wobei der Wasserstoffstrom in einer zweiten Vorlage durch eine Lösung von salpetersaurem Silber geleitet wurde. Das alkoholische Destillat I wurde besonders aufgefangen und dann die Destillation im Wasserstoffstrom weiter fortgesetzt, wobei ein stark wässeriges Destillat II resultirte. I, II und Destillationsrückstand reagirten alkalisch. In der Silbernitratlösung hatte sich zuerst eine Bräunung bemerklich gemacht, dann hatten sich reichlich schwarze Flocken und zuletzt ein beträchtlicher Niederschlag gebildet.

Destillat I bräunte Silbernitratlösung und reagirte auch auf Quecksilberchlorid. Es wurde mit 15 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt, der sich ziemlich darin auflöste und dann durch reichlichen Wasserzusatz wieder abgeschieden wurde. Nach dem Decantiren wurde die erhaltene Schwefelkohlenstofflösung in zwei Teile A und B geteilt.

A, bei 25° im Wasserstoffstrom verdunstet, hinterliess einen schmutzig weissen Rückstand, der in einigen Tropfen Wasser teilweise bis auf eine stinkende, fettige Masse C löslich war, die getrennt wurde. Beim Erwärmen der wässerigen Flüssigkeit mit Salpetersäure

[1]) cf. Seite 6 Anmerk. 2.

wurde die Lösung violett, dann verschwand die Färbung; unter weiterem Zusatz von etwas Salpeter wurde bis zur Trockene eingedampft, durch Glühen die Kohlenbestandteile zerstört, der Rückstand mit Salpetersäure bis zu einem ganz geringen Volumen eingedampft und mit molybdänsaurem Ammonium geprüft. Selbst nach 24 Stunden konnte ich nicht die geringste Färbung oder Fällung wahrnehmen, während Selmi einen gelben Niederschlag erhielt. Den zweiten Teil B prüft Selmi auf freien Phosphor, aber mit negativem Resultat; ich konnte mir diese Reaction ersparen, da ich schon in A keine Phosphorprodukte gefunden hatte. Die Masse C behandelte ich dann weiter mit Salpetersäure und Salpeter; nach Zerstörung der Kohle durch Glühen wurde der Rückstand wieder mit Salpetersäure eingedampft und die Molybdänreaction wieder ohne Erfolg gemacht, während Selmi auch hier deutliche Reaction erhält.

Das wässerige Destillat II war durch fettige Beimengungen getrübt, es wurde entsprechend dem obigen I mit Schwefelkohlenstoff behandelt, derselbe wieder gesammelt, und nach dem Verdunsten im Wasserstoffstrom bei geringer Temperatur eine ölige, stinkende Masse, ähnlich der bei I, erhalten. Nach dem Zerstören mit Salpetersäure etc. ergab die Prüfung mit molybdänsaurem Ammonium keine Reaction. Das wässerige Destillat II wurde weiter nach der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, um etwaige Alkaloide davon zu trennen; es hatte mit Quecksilberchlorid und Bleiacetat einen weissen, mit Silbernitrat ebenfalls einen weissen, sich bald bräunenden Niederschlag gegeben, und auch Wismuthjodid-Jodkalium hatte einen gelben Niederschlag erzeugt. Der Aether zog eine fette stinkende Materie aus. Ich zerstörte dieselbe durch Königswasser, glühte den Rückstand unter Zusatz von Salpeter, nahm wieder mit Salpetersäure auf und erhielt in Uebereinstimmung mit Selmi keine Reaction auf Phosphorsäure.

Die mit Aether gesättigte Flüssigkeit wurde in zwei Teile D und E geteilt. D wurde mit Salpetersäure reichlich angesäuert und zur Trockene verdampft, lieferte aber nach dem Zerstören und Eindampfen mit

Salpetersäure keine Reaction, während von Selmi eine leichte Fällung beobachtet wurde. E wurde im Marienbad bei 50—60° destillirt, um den Aether zu trennen, und derselbe in verdünnter Salzsäure aufgefangen, von der er sich abschied. Selmi will beim Abgiessen des Aethers einen deutlichen Phosphorwasserstoffgeruch wahrgenommen haben, den er auch durch die Bräunung des Silberpapiers charakterisirt hat, während Bleipapier nicht verändert wurde. Mir war es nicht möglich, einen derartigen Geruch zu bemerken, wohl aber wurde Blei- und Silberpapier gebräunt. Letzteres im Dusart'schen Apparat geprüft, liess auch nicht die geringste Flammenreaction erkennen.

Schliesslich wurde die Silbernitratlösung, durch welche bei Beginn der Destillation der Wasserstoffstrom geleitet war, der Prüfung unterworfen. Der ziemlich reichliche Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und in einem Becherglase mit Salpetersäure zerstört, in der er sich unter Abscheidung von Schwefelteilchen löste. Alsdann wurde das Silber durch Salzsäure gefällt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand nach Zusatz von Salpeter geglüht. Nachdem der Rückstand wieder mit Salpetersäure aufgenommen und dann eingeengt war, wurde durch molybdänsaures Ammonium selbst nach 24 Stunden nicht die geringste Reaction bemerkt. In gleicher Weise behandelt, gab auch die von obigem Niederschlag getrennte Silberlösung keine Fällung mit molybdänsaurem Ammonium, während Selmi sowohl in dem Niederschlage, wie auch in der von demselben abfiltrirten Flüssigkeit deutliche Fällungen beobachten konnte.

Da ich in diesem Untersuchungsobject im ganzen Verlauf der Analyse keine flüchtigen phosphorhaltigen Produkte hatte auffinden können, unterwarf ich in derselben Weise weitere Leichenteile der Prüfung:

1) eine frische Schweineleber (600 g)
2) gehacktes Pferdefleisch, von dem einige Portionen 2, 3, 4 und 6 Wochen der Fäulnis unterworfen waren (im ganzen 500 g),
3) menschliche Leichenteile (Darmkanal 200 g).

Alle diese Objecte wurden gleichfalls 14 Tage mit Alkohol übergossen und dieser dann der Destillation

unterworfen. Ferner untersuchte ich noch:

4) menschliche Leichenteile von einer exhumirten Leiche (Magen und Inhalt 220 g),

5) ein Gehirn, das 5 Monate gefault hatte.

6) Eier nach dreimonatlicher Fäulnis,

7) Leber von einem Hund[1]), der an acuter Phosphorvergiftung gestorben war. Die Leber hatte in weiter unten zu besprechender Weise zuerst Phosphorreactionen gegeben, nachdem sie aber in Fäulnis übergegangen und durch die Dusart-Blondlot'sche Methode keine Flammenreaction mehr zu bemerken war, wurde sie zu obigem Versuch mit Alkohol übergossen.

Bei den Versuchen 4, 5, 6 und 7 war der Alkohol teils längere, teils kürzere Zeit mit den Untersuchungsobjecten in Berührung gewesen; ausserdem behandelte ich dieselben nach einer vereinfachten Methode. Die Destillation wurde im Wasserstoffstrom, der in Silbernitratlösung geleitet wurde, ununterbrochen fortgesetzt, alsdann die Silberlösung und der darin entstandene Niederschlag dem Destillat zugefügt und letzteres concentrirt. Darauf wurde Salpetersäure zugesetzt, das Silber mit Salzsäure ausgefällt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand nach Zusatz von Salpeter durch Glühen von organischen Bestandteilen befreit. Derselbe wurde dann wieder mit Salpetersäure aufgenommen, letztere auf ein kleines Volumen eingeengt und mit überschüssiger Lösung von molybdänsaurem Ammonium versetzt. In keinem einzigen Falle konnte ich die Bildung des gelben Niederschlages von phosphomolybdänsaurem Ammonium wahrnehmen, es konnten sich also auch keine flüchtigen phosphorhaltigen Producte aus den Leichenteilen und den anderen Untersuchungsobjecten gebildet haben.

Da ich mir die Verschiedenartigkeit der von mir und von Selmi gefundenen Resultate bei Anwendung desselben Verfahrens nicht erklären konnte, glaubte ich annehmen zu müssen, dass ein ganz bestimmt weit fortgeschrittener Fäulnisgrad erforderlich sein müsste, um die Bildung der flüchtigen phosphorhaltigen Producte zu begünstigen Um mir auch hierüber Gewissheit zu verschaffen und

[1]) cf. Seite 29.

etwaigen diesbezüglichen Einwänden zu begegnen, unterzog ich schliesslich noch die Methoden, nach denen Selmi bei Eiern, die sechs Monate der Fäulnis unterworfen waren, flüchtige Phosphorproducte auftreten sah, einer eingehenden Prüfung.

Zu diesem Zwecke brachte ich das Eiweiss und das Eigelb von 40 Eiern getrennt in zwei Kolben. Jeder derselben war mit einem Ableitungsrohr versehen, das in eine mit Salpetersäure schwach angesäuerte Silbernitratlösung mündete. Schon nach einigen Tagen trat eine schwache Gasentwickelung ein, die im weiteren Verlauf ziemlich lebhaft wurde; die Temperatur erreichte nicht mehr als 15°. Nach sechs Monaten wurde mit der Prüfung begonnen

Das Eiweiss im Kolben I war dünnflüssig geworden und hatte dicht über seiner Oberfläche ein grauweisses Sublimat erzeugt; letzteres wurde mit Salpetersäure zur Trockene verdampft, nach Zusatz von Salpeter durch Glühen zerstört und nach Wiederaufnahme mit Salpetersäure und nach dem Einengen mit molybdänsaurem Ammonium geprüft, wobei, entsprechend Selmi, eine schwache Reaction, nach 24 Stunden sogar ein deutlicher, krystallinischer, gelber Niederschlag eintrat. Diese Reaction ist aber durchaus nicht auf etwaige flüchtige Phosphorproducte zurückzuführen, sondern erklärt sich einfach aus Beimengungen von Eiweiss, das vorher die Kolbenwandungen berührt hatte, denn ein Teil des Sublimates nach Dusart-Blondlot behandelt, liess keine Grünfärbung der Flamme erkennen.

In der Silberlösung, durch welche die bei der Fäulnis entstandenen Gase geleitet waren, hatte sich ein sehr reichlicher braun-schwarzer Niederschlag gebildet. Einen Teil desselben filtrirte ich ab, um ihn im Dusart-Blondlot'schen Apparat zu prüfen, in welchem er nicht die geringste Flammenfärbung gab. Der andere Teil und die Lösung wurden mit Salpetersäure versetzt. Beim Erwärmen löste sich der Niederschlag bis auf kleine Mengen ausgeschiedenen Schwefels; nach weiterer Abscheidung des Silbers durch Salzsäure, Eindampfen etc. erzeugte molybdänsaures Ammonium keine Färbung oder Fällung, während Selmi grössere Niederschläge beobachtete.

Im Kolben II, der das Eigelb enthielt, hatte sich kein Sublimat gebildet. Die Eimasse war fest geworden, die Oberfläche blasig aufgetrieben und mit zahlreichen Pilzen bedeckt. Der Geruch war äusserst unangenehm, und die ganze Masse hatte eine graubraune, von gelben Streifen durchzogene Farbe angenommen. In der Vorlage hatte sich aus der Silbernitratlösung ein beträchtlicher schwarzer Niederschlag ausgeschieden, der im Dusart-Blondlot'schen Apparat geprüft, auch nicht die geringste Reaction ergab, desgl. konnte in der vom Niederschlag getrennten Flüssigkeit nach der üblichen Behandlung auch keine Spur Phosphorsäure nachgewiesen werden, während Selmi hier ebenfalls bedeutende Niederschläge mit molybdänsaurem Ammonium erzielte.

Die Eimasse zeigte stark alkalische Reaction (Selmi fand saure Reaction), sie wurde mit wenig Wasser wieder flüssig gemacht und im Marienbad 5 Stunden lang der Destillation unterworfen. Als Vorlagen dienten 4 Behälter, von denen der erste leer, der zweite mit verdünnter Salzsäure, der dritte leer, und der vierte mit Silbernitratlösung beschickt waren. Nach beendeter Destillation hatten sich in der ersten Vorlage ungefähr 30 ccm einer stark alkalischen, opalisirenden, unangenehm nach Trimethylamin riechenden Flüssigkeit gesammelt. Ich prüfte dieselbe nach dem Zerstören mit Salpetersäure etc. auf Phosphorsäure, aber mit negativem Ergebnis. Dasselbe Resultat ergab auch die Prüfung der Vorlagen 2, 3 und 4. In der letzteren war wieder ein grosser Niederschlag entstanden, aber auch selbst nach dem Dusart-Blondlot'schen Verfahren war die Anwesenheit eines phosphorhaltigen Productes nicht zu ermitteln.

Nun wurde weiter eine abermalige Destillation des Eigelbs im Paraffinbad vorgenommen unter Anwendung derselben Vorlagen. Hierbei empfiehlt es sich, einen kräftigen Wasserstoffstrom in den Destillationskolben zu leiten, da sonst in Folge des Stossens der Masse ein Zurücksteigen aus den einzelnen Vorlagen nicht zu verhindern ist. Nach zweistündiger Destillation hatten sich in der ersten Vorlage ca. 110 ccm Flüssigkeit verdichtet, die nach dem Zerstören mit Salpetersäure auf Phosphorsäure geprüft geringe Reaction ergaben,

im Dusart-Blondlot'schen Apparat aber keine Grünfärbung der Flamme bewirkten. Die Phosphorsäurereaction konnte somit nicht durch etwaige flüchtige Phosphorproducte entstanden sein, sondern musste auf ein mechanisches Ueberreissen von Partikelchen der Eimasse zurückgeführt werden. Vorlage 2, 3 und 4 waren absolut frei von Phosphorsäure. Ein zweiter Versuch mit einer Eimasse, die auch sechs Monate gefault und sonst dasselbe Verhalten bei allen Prüfungen gezeigt hatte, lieferte unter Anwendung eines kräftigen Wasserstoffstromes bei ruhiger Destillation im Paraffinbade ein Destillat, das keine Spur von Phosphorsäure zeigte.

Schliesslich wurde die Eimasse nach dem Ansäuern einer abermaligen Destillation unterworfen, aber auch bei dieser konnte das Auftreten von flüchtigen Phosphorproducten nicht beobachtet werden, während Selmi in allen Fällen, sowohl bei der Destillation des alkalischen als auch des sauren Eigelbs aus jeder Vorlage deutliche Phosphorsäurereactionen erhalten hatte.

Da ich bei allen meinen Versuchen zu ganz anderen Endresultaten wie Selmi gekommen bin, glaube ich annehmen zu müssen, dass letzterer durch irgendwelche Zufälligkeiten zu den Phosphorsäurereactionen gelangt ist. Sollten vielleicht seine Reagentien mit Phosphorsäure verunreinigt gewesen sein? Bei vorhergehender Prüfung der von mir benutzten Reagentien ergab sich deren vollständige Reinheit, bis auf das Filtrirpapier, welches ziemlich grosse Mengen phosphorsaurer Salze enthielt. Ich untersuchte noch weiter beste schwedische Filtrirpapiere und fand fast überall Phosphorsäure, selbst in den Filterchen von Schleicher und Schüll war bei Veraschung einer genügenden Menge (10 Filter) Phosphorsäure nachzuweisen. Letztere wurden daher vor jedesmaliger Benutzung mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschen.

Jedenfalls glaube ich durch meine mannigfachen Versuche die Allgemeingültigkeit der Selmi'schen Beobachtungen in Frage gestellt zu haben, da in keinem Fall, weder bei kurzer noch längerer Fäulnis, weder unmittelbar, noch bei der Destillation, noch endlich bei der Behandlung mit Alkohol und darauf folgender

Destillation flüchtige phosphorhaltige Producte anzutreffen waren.

Es scheint mir daher ausser Frage zu stehen, dass der Chemiker, falls er im Mitscherlich'schen Apparat kein Leuchten wahrgenommen hat, das erhaltene Destillat nach dem Dusart-Blondlot'schen Verfahren einer weiteren Prüfung unterziehen kann, ohne fürchten zu müssen, bei der vorherigen Destillation flüchtige Phosphorproducte aus den Leichenteilen als solchen erzeugt zu haben. Ebensowenig liefern Leichenteile, selbst Gehirn und Blut, weder im frischen Zustande, noch nach eingetretener kürzerer oder längerer Fäulnis, bei der Behandlung mit Zink- und Schwefelsäure einen phosphorhaltigen Wasserstoff. Ich habe diesbezüglich mehrere Versuche angestellt; die Richtigkeit dieser Behauptung wird sich noch im ferneren Verlauf der Arbeit ergeben, da selbst Leichenteile von einer acuten Phosphorvergiftung, die zuerst mit Zink und Schwefelsäure Phosphorwasserstoff entwickelt hatten, nach eingetretener Fäulnis und Oxydation der phosphorigen Säure keine flüchtigen phosphorhaltigen Producte mehr zu entwickeln vermochten.

Bemerkungen zu dem Mitscherlich'schen Verfahren.

Zur Ermittelung des unoxydirten Phosphors wird in der forensischen Chemie das bekannte Mitscherlich'sche[1]) Verfahren angewendet. Von Fresenius und Neubauer[2]) wurde gefunden, dass mit demselben der Phosphor in einer Verdünnung von 1 : 200000 durch halbstündiges Leuchten wahrgenommen werden konnte. Meine Beobachtungen stimmen damit überein, weichen jedoch ab hinsichtlich einiger Angaben[3]) über gewisse Verbindungen, die das Leuchten des Phosphors im Mitscherlich'schen Apparat verhindern sollen. Die folgenden Versuche wurden derartig ausgeführt, dass 1 mg Phosphor in Oel gelöst, mit 20 g gehackten Pferdefleisches vermischt und dann mit 180 g Wasser

[1]) Journal f. pract. Chem. Bd. 66 S. 238.
[2]) Zeitschrift f. analyt. Chem. Bd. 1 S. 346.
[3]) cf. Seite 17 und folgende.

verdünnt nach Ansäuern mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen wurde.

Ein solches Gemisch liess das Leuchten fast ½ Stunde beobachten, selbst 0,5 mg und 0,33 mg Phosphor leuchteten so deutlich, dass man hiernach Phosphor sogar in der Verdünnung von 1 : 600000 nachweisen kann. Das erste Gemisch, nach 4 Wochen geprüft, leuchtete noch deutlich 15 Minuten, nach 8 Wochen 12 Minuten und nach 12 Wochen 5 Minuten, obwohl das Fleisch schon gänzlich in Fäulnis übergegangen war. Nach 4 Monaten trat keine Leuchterscheinung mehr ein.

Das Leuchten wird verhindert, wie schon Mitscherlich angiebt, durch Beimischung folgender Substanzen:

Terpentinöl. Fünf Tropfen dem obigen Gemisch zugesetzt genügten, um die Erscheinung gar nicht auftreten zu lassen.

Aether und Alkohol. $\frac{1}{2}\%$ Zusatz liess das Leuchten lange Zeit nicht beobachten, dann trat es schwach auf. Ein grösserer Zusatz liess kein Leuchten aufkommen.

Quecksilberchlorid nach Polstorff und Mensching[1]) und nach Schwanert[2]). Um das Leuchten sofort und dauernd zu verhindern, sind nach meinen Beobachtungen ziemlich grosse Mengen Sublimat im Verhältnis zum Phosphor erforderlich. Ein Zusatz von 0,05 Sublimat zu dem obigen Gemisch liess nach einer Stunde noch zeitweiliges Aufleuchten bemerken, auch nach 2 Stunden war dasselbe noch zu sehen, während nach 3 Stunden kein Leuchten mehr eintrat.

Ein Zusatz v. 0,02 g Subl. zeigte n. 2 Tag. 10 Min. Leuchten
„ 0,02 „ 5 „ 6—8 „
„ 0,02 „ 14 „ 3 „

Ein Zusatz von 0,01 und 0,005 g Sublimat hatte gar keinen Einfluss mehr, so dass nach 8 Wochen in beiden Fällen noch deutliches Leuchten wahrgenommen werden konnte.

Kupfersulfat nach Schwanert[3]). — Polstorff und Mensching[4]) fanden, dass Phosphor auf Kupferoxydsalze

[1]) Berichte d. deutsch chem. Ges. 1886. 19.1 S. 1763.
[2]) Otto, Ausmit. der Gifte. 1884. S. 20.
[3]) u. [4]) cf. Anmerk. [1]) u. [2]).

schon in der Kälte energisch reducirend einwirkt, beobachteten dagegen bei der Destillation noch deutliches Leuchten selbst nach 10—12 stündigem Stehenlassen, wenn bei ihren Versuchen 1 mg Phosphor mit Kupfersulfat bis zu 0,1 g versetzt wurde. Nach den von mir angestellten Versuchen wirkt Kupfersulfat noch energischer beeinträchtigend auf das Leuchten als Quecksilberchlorid.

Bei Zusatz v.	0,05 g	$CuSO^4$	nach 1	Std.	kaum Leucht. beob.
„	0,05	„	3	„	kein „
„	0,03	„	3	„	schwaches „
„	0,03	„	12	„	kein „
„	0,02	„	12	„	kaum merklich. „
„	0,02	„	36	„	kein „
„	0,01	„	5	Tgn.	deutliches „
„	0,01	„	7	„	schwaches „
„	0,01	„	10	„	kein „

Bei einem Zusatz von 0,005 g $CuSO^4$ zeigte sich noch nach 3 Wochen ein schwaches Leuchten.

Kaliumdichromat. Auch dieses Salz, welches bei Vergiftungen mit Zündhölzern in den Organismus gelangen kann, beeinträchtigt das Leuchten, jedoch sind schon grössere Mengen dazu erforderlich.

Ein Zusatz v.	0,3 g	zeigte nach	2	Tagen	kurzes Leuchten
„	0,3	„	3	„	kein „
„	0,2	„	2	„	4—5 Min. „
„	0 2	„	5	„	2 Min. „
„	0,2	„	8	„	kein „
„	0,1	„	5	„	5—10 Min. „
„	0,1	„	14	„	kein „
„	0,05	„	6	Woch.	noch deutl. „

Nach Scherer[1]) soll auch das Leuchten durch Schwefelwasserstoff und Kreosot verhindert werden. Nach meinen Beobachtungen kann zwar Kreosot das Leuchten beeinträchtigen, doch sind dazu so grosse Mengen erforderlich, wie sie bei der chemischeu Untersuchung kaum anzutreffen sein dürften, während ich gefunden habe, dass Schwefelwasserstoff ganz ohne Einfluss auf das Leuchten ist.

Kreosot zu 0,5, 1,0 und 1,5 g dem obigen Gemisch

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 112. S. 216.

zugesetzt, liess deutliches, anhaltendes Leuchten erkennen, auch 2,0 g verdeckten nicht die Reaction, während grössere Mengen störend einwirkten. 0,5 g Kreosot zu 200 g Gemisch zeigten auch nach 4 und 6 Wochen deutliches Leuchten.

Schwefelwasserstoff. Ein Zusatz von 20, 30 und 50 g gesättigten Schwefelwasserstoffwassers war ohne Einfluss, im Gegenteil trat das Leuchten oft viel deutlicher auf, indem zeitweilig das ganze Rohr leuchtete. Auch 1 mg Phosphor + 20 g Fleisch + 80 g Wasser + 100 g Schwefelwasserstoffwasser zeigte kein abweichendes Verhalten, ebensowenig nach längerem Stehen. Prüfungen wurden nach 2, 4, 5, 7 und 9 Wochen vorgenommen und ergaben immer dasselbe Resultat.

Ferner sollen nach Schwanert[1]) noch Blei-, Wismuth- und Cadmiumsalze, ja selbst unlösliche Verbindungen dieser Metalle das Leuchten verhindern, wenn die Menge derselben gegen die des Phosphors überwiegt. Betreffs der

Bleisalze muss ich mich den Berichtigungen von Bekurts[2]) anschliessen, der bereits nachgewiesen hat, dass dieselben weder sofort noch nach längerem Stehen auf den Phosphor einwirken. Auch

basisch salpetersaures Wismuth lieferte ein gleiches Resultat:

Bei Zusatz von 1 g nach 3 Stunden deutliches Leuchten.
„ „ „ „ „ „ 7 Tagen „ „
„ „ „ „ „ „ 14 „ „ „
„ „ „ „ „ „ 5 Wochen „ „

Im Anschluss hieran untersuchte ich noch in derselben Weise einige häufig als Brechmittel angewandte und daher hier in Frage kommende Salze:

Zinksulfat und Brechweinstein, 1 g von beiden dem Gemisch zugefügt, liess nach 2, 4, 6 und 8 Wochen noch deutliches Leuchten erkennen.

Nach Otto[3]) läge ferner die Möglichkeit vor, dass die in den Phosphorhölzchen enthaltenen Stoffe, wie

[1]) Otto: Ausmittl. der Gifte. 1884. S. 20.
[2]) Archiv der Pharm. 1883. Heft 21. S. 582.
[3]) Otto, Ausm. der Gifte. 1884. S. 20.

Braunstein, Mennige, chlorsaures Kali etc. bei der Destillation oxydirend einwirken könnten; er empfiehlt deshalb den Zusatz eines reducirend wirkenden Körpers. Diese Vorsicht scheint kaum geboten zu sein, da sich die fraglichen Körper folgendermassen verhielten:

Braunstein. Ein Zusatz von
0,2 g zeigte nach 5 Wochen deutliches Leuchten.
„ „ „ 8 „ „ „
1,0 g „ „ 3 „ „ „
„ „ „ 6 „ „ „

Mennige. Ein Zusatz von
1,0 g zeigte nach 2 Wochen deutliches Leuchten.
„ „ „ 6 „ „ „
2,0 g „ „ 4 „ „ „

Chlorsaures Kali. Ein Zusatz von
1,0 g zeigte nach 4 Wochen deutliches Leuchten
„ „ „ 6 „ „ „
2,0 g „ bei sofortiger Prüfung deutliches Leuchten, jedoch schien dasselbe früher aufzuhören als in anderen Fällen, aber selbst nach 4wöchentlichem Stehenlassen war es noch deutlich zu beobachten.

Nach Mankiewicz[1]) sollen auch 200 g 3 % Carbolwasser mit 1 mg Phosphor versetzt ein Leuchten des letzteren verhindern; dasselbe soll erst nach Zusatz von weiteren 4 mg Phosphor wieder auftreten. Mir war es nicht möglich, ein derartiges Resultat zu erzielen. Ich fügte meinem obigen Untersuchungsgemisch 3 Procent Carbolsäure hinzu, bekam aber sofort und auch nach Wochen ein deutliches andauerndes Leuchten, desgl. nach Zusatz von 5 Procent Carbolsäure.

Schliesslich will Lipowitz[2]) gefunden haben, dass auch einzelne Fäulnisproducte tierischer Stoffe das Leuchten verhindern können. Bei den vielen Untersuchungen, die im Laboratorium des Herrn Dr. C. Bischoff auch an exhumirten Leichen ausgeführt wurden, ist nie ein Ausbleiben des Leuchtens, das auf diese Ursache zurückzuführen wäre, beobachtet worden. Ebenso habe ich auch bei den fast 300 Destillationen, die zu dieser Arbeit erforderlich waren, keine ähnliche Erscheinung wahr-

[1]) Archiv der Pharm. 1886. S. 935.
[2]) Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. 108. S. 625.

genommen, obwohl die Untersuchungssubstanz oft schon stark in Fäulnis übergegangen war. Es sind von mir auch speziell zur Entscheidung dieser Frage noch ganz verfaulte Leichenteile mit Phosphor versetzt worden, in allen Fällen sah ich aber die Leuchterscheinung eintreten.

Endlich unterwarf ich noch einige neuere Arzneimittel in Verbindung mit dem obigen Gemisch der Destillation, um zu sehen, ob sie das Leuchten verhindern würden. Ich untersuchte Antifebrin, Antipyrin, Sulfonal, Salol, salicylsaures Natron und Phenacetin, fand aber nur negative Resultate.

Ich möchte noch hervorheben, dass sämtliche in diesem Kapitel vermerkten Versuche zweimal, bei nicht übereinstimmenden Resultaten sogar mehrmals wiederholt wurden; ausserdem wurde auch darauf Rücksicht genommen, dass etwaige im Kolben befindliche Phosphordämpfe nicht störend wirken konnten. Die Mischung wurde erst in einem besonderen Kolben vorgenommen und die Destillation aus einem anderen 500 ccm Kolben eingeleitet. Bei dem längeren Stehen waren die Kolben nur lose mit Filtrirpapier bedeckt; die Temperatur war eine mittlere, 18° C. nicht übersteigende.

Quantitative Bestimmung des Phosphors nach eingetretener Vergiftung in den einzelnen Organen.

Ueber die Frage, ob der Phosphor als solcher in das Blut übergehe, oder in seiner Wasserstoffverbindung als Phosphorwasserstoff, oder ob schliesslich seine Oxydationsproducte, die unterphosphorige Säure, phosphorige Säure und Phosphorsäure tötlich wirken, darüber sind zahlreiche und umfassende Untersuchungen angestellt worden. Einige Angaben über die verschiedenen Annahmen mögen hier Erwähnung finden.

Für die Ansicht, dass der Phosphor als solcher resorbirt würde, sprachen sich schon Magendie und Orfila[1]) aus, die bei Hunden nach Injection von Phosphoröl phosphorhaltigen Atem bemerkten; ähnlich beobachtete

[1]) Handleiding tot de vergiftleer. II. S. 69.

Falk[1]), dass nach Eingabe von gelöstem Phosphor alle Ausscheidungen wie Fäces, Urin und Atem leuchtend wurden. Vauquelin hat an sich selbst gefunden, dass nach Einatmung von Phosphordämpfen der Urin phosphorescirt, dasselbe berichtet Chevallier[2]) von Arbeitern in Phosphorfabriken. Mayer[3]) fand nach Phosphorinjectionen das Blut im Dunklen leuchten, und Chevallier[4]), Henri[5]), Reveil[6]) und Lewin[7]) haben den Phosphor als solchen in der Leber nachgewiesen.

Für die Theorie, dass die Wirkung des Phosphors auf die Bildung von Phosphorwasserstoff zurückzuführen sei, treten namentlich Schuchardt[8]) und später Dubkowsky[9]) ein, während Munk und Leyden[10]) nachzuweisen suchen, dass der Phosphor durch seine Oxydationsproducte, besonders die Phosphorsäure, giftig wirke. Sie haben bei ihren zahlreichen Versuchen niemals ein Leuchten des Blutes nachweisen können, obwohl sie auch Phosphoröl direct in dasselbe einführten, und suchen daher die vorher angeführten entgegengesetzten Behauptungen von Lewin etc. darauf zurückzuführen, dass bei der Section Verunreinigungen mit Phosphor in die Organe gelangt seien. Die Ausführungen von Munk und Leyden haben aber durch Forschungen der neueren Zeit[11]) vielseitige Widerlegung erfahren und jetzt zu der Ansicht geführt, dass bei Phosphorvergiftungen der Phosphor als solcher durch seine Resorption in das Blut die tötlichen Wirkungen veranlasst.

Unter Voraussetzung der Richtigkeit dieser Annahme muss es nun aber befremden, dass es trotz der Häufigkeit der Phosphorvergiftungen nur relativ selten

---

[1]) Virch. Archiv d. Pathol. u. Therap. 1855.
[2]) Annal. d'hygiène. 1857. Vol. II.
[3]) Casper's Vierteljahrschrift. 1860. 18. S. 185.
[4]) S. 22 Anmerk. 1.
[5]) Annal. d'hygiène. Tom. XII. Ser. III.
[6]) Acute Phosphorvergift. Tübingen 1861.
[7]) Zeitschr. f. rat. Medicin. Henle u. Pfeuffer. Bd. VII.
[8]) Med. chem. Untersuch. Dr. Hoppe-Seyler. Berlin 1866. Heft 1.
[9]) Die acute Phosphorvergift. Berlin 1865.
[10]) Vohl. Berlin. klin. Wochenschr. 1865. 32 u. 33. Husemann. Götting. gel. Anz. 1865. Stück 17. Husemann u. Marmé. Götting. gel. Anz. 1866. Meyer. Archiv f. experm. Pathol. 1881. S. 313. Hartmann, Zur acuten Phosphorvergift. Dissertation. Dorpat 1866.

gelungen ist, freien Phosphor im Blut, Urin, oder den Organen nachzuweisen; auch im Laboratorium des Herrn Dr. C. Bischoff konnte bei zahlreichen Phosphorvergiftungen nur einmal an der Leber ein Leuchten bemerkt werden. Man sollte doch meinen, dass, wenn der Phosphor derartig reichlich vom Blut resorbirt wird, dass Urin und Atem leuchten, derselbe dann auch in alle übrigen Organe geführt und mit Sicherheit in ihnen nachgewiesen werden müsste. Derartige Angaben und Beobachtungen fehlen aber gänzlich.

Ich beschloss daher Experimente an Tieren vorzunehmen, um festzustellen, ob es möglich ist, bei acuter Phosphorvergiftung freien Phosphor im Blut und den Organen, oder sonst ein Oxydationsproduct des Phosphors im Organismus nachzuweisen. Die Beantwortung dieser Frage erschien mir um so wichtiger, als es vorkommen kann, dass infolge heftigen, andauernden Erbrechens oder von Entleerungen kein freier Phosphor im Verdauungskanal mehr aufzufinden ist; in diesem Falle wäre ein Nachweis in den Organen von grosser Bedeutung.

Bei den vorgenommenen Vergiftungen wurde den Tieren der Phosphor als Phosphoröl oder Latwerge in Gelatinekapseln in die Speiseröhre eingeführt, ein Zurückbleiben von Phosphorpartikelchen im Schlund somit durchaus vermieden. Die Section wurde mit aller Vorsicht vorgenommen; nach Oeffnung der Bauchhöhle der ductus choledochus und pancreaticus unterbunden, dann Lunge, Herz, Leber, Milz, Blut und Nieren herausgenommen, und schliesslich erst Magen und Darm nach Unterbindung entfernt.

Die Untersuchung des Blutes und der anderen Organe auf freien Phosphor geschah nach dem Mitscherlich'schen Verfahren oder nach der von Fresenius und Neubauer angegebenen Methode[1]). Nach der letzteren werden die zu untersuchenden Substanzen in einem permanenten schwachen Kohlensäurestrom drei Stunden auf 60^0—70^0 erwärmt, und die Kohlensäure durch eine in U-förmiger Vorlage befindliche Silbernitratlösung geleitet. Der hierin eventuell entstandene Niederschlag wurde weiter im Dusart-Blondlot'schen Apparat geprüft,

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1862. S. 344.

der zur grösseren Genauigkeit für diese Zwecke möglichst klein construirt war, so dass immer nur 150 ccm Gas zur Untersuchung gelangten. Zink und Schwefelsäure wurden in jedem Falle erst auf ihre Reinheit geprüft und alsdann der fragliche Niederschlag durch ein besonderes Rohr, das bis auf den Boden des Entwickelungsapparates reichte, eingeführt. Behufs quantitativer Bestimmung wurde die Silberlösung und der Niederschlag mit Salpetersäure versetzt, durch Erwärmen Lösung erzielt und darauf mit Salzsäure eine Abscheidung des Silbers bewirkt. Das Filtrat wurde nach Zusatz einiger Körnchen Salpeter eingedampft, geglüht, mit salpetersäurehaltigem Wasser aufgenommen und nach abermaligem Eindampfen auf ein ganz kleines Volumen in der von Finkener[1]) empfohlenen Weise mit molybdänsaurer Ammoniumlösung versetzt und der Niederschlag zur Wägung gebracht.

Behufs Prüfung auf phosphorige Säure wurde das Untersuchungsobject mit verdünnter Schwefelsäure (1 + 1) versetzt, und dann mit Platindraht umwickeltes reines Zink hinzugefügt. Den Verschluss bildete ein doppelt durchbohrter Gummistopfen, aus dem ein Ableitungsrohr in eine Silbernitratlösung führte; das zweite bis zum Boden des Kolbens gehende Rohr wurde mit einem Wasserstoffentwickelungsapparat in Verbindung gesetzt. In letzterem befand sich eine genügende Menge platinirten Zinks, aus dem durch Nachgiessen von verdünnter Schwefelsäure nach Belieben ein Wasserstoffstrom erzielt werden konnte. Durch Einleiten desselben in den Kolben wird ein störendes Schäumen des Untersuchungsobjectes vermieden, so dass die Anwendung grösserer Ansatzgefässe nicht erforderlich wurde. Nach 14tägiger Entwickelung konnte die Umsetzung der vorhandenen phosphorigen Säure als beendet angesehen werden, denn nach Erneuerung der Vorlage und nach Erwärmung der Untersuchungssubstanz wurden in keinem Falle weitere Phosphorproducte in der Vorlage constatirt. Um schliesslich allen Wasserstoff aus dem Apparat zu verdrängen, wurde erst der Wasserstoffentwickler und dann der Kolben allmählich mit Wasser angefüllt und das verdrängte Gas

[1]) Bericht d. deutsch. chem. Ges. 11, 2. 1878, S. 1638.

durch die Silberlösung getrieben. Letztere und den darin entstandenen Niederschlag behandelte ich in der schon beschriebenen Weise mit Salpetersäure u. s. w., um aus der eingedampften Flüssigkeit die Phosphorsäure mit molybdänsaurer Ammoniumlösung zu fällen und nach der Finkener'schen Methode quantitativ zu bestimmen.

Die Umsetzung der phosphorigen Säure durch Zink und Schwefelsäure erfolgt freilich nicht derart, dass sie vollständig in Phosphorwasserstoff übergeführt wird, sondern ein Teil derselben wird in phosphorsaures Salz verwandelt, wie schon Berzelius[1]) gefunden hat. Um das Zahlenverhältnis näher zu bestimmen, habe ich eine Reihe Untersuchungen angestellt, namentlich Cadaver mit phosphoriger Säure, Zink und Schwefelsäure versetzt, um zu ermitteln, wie viel Phosphorwasserstoff erzeugt würde, bin aber mit den Versuchen noch nicht zum Abschluss gelangt. Unter Vorbehalt möchte ich nur angeben, dass ungefähr der vierte Theil der phosphorigen Säure in Phosphorwasserstoff verwandelt wird. Die in den folgenden Analysen angegebenen Zahlen für phosphorige Säure wären also ungefähr noch zu vervierfachen, um dem wahren Gehalt zu entsprechen.

Da der gewöhnliche Phosphor stets arsenhaltig ist, so könnte unter Anwendung des obigen Verfahrens neben Phosphorsäure auch Arsensäure resultiren und letztere zum Teil durch molybdänsaures Ammonium gefällt werden. Um hierdurch nicht zu ungenauen Resultaten zu gelangen, oder um nicht jedesmal den Niederschlag vom Arsen befreien zu müssen, wandte ich zur Vergiftung arsenfreien Phosphor an, den ich durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff dargestellt hatte. Bei der Prüfung liess derselbe kaum Spuren von Arsen erkennen.

Versuch I.

Ein junges Kaninchen von 2240 g Körpergewicht erhielt eines Sonnabends Vorm. 10 Uhr 2,2 g Phosphoröl = 0,022 g Phosphor in einer Gelatinekapsel. Die Fresslust dauerte fort; bis gegen Abend konnten keine

[1]) Berzelius, Anorgan. Chemie.

leuchtenden Dämpfe resp. Atem, oder ein phosphorartiger Geruch im Käfig wahrgenommen werden. Am nächsten Tag war letzterer zu bemerken, rührte aber von den Fäces her, die bei der Destillation leuchteten. Atem und Fresslust waren unverändert. Montag gegen Mittag verminderte sich die Fresslust, gegen Abend wurden die Bewegungen träge. Dienstag 8 Uhr wird das Kaninchen tot gefunden. Leichenstarre war noch nicht eingetreten, der Körper noch ziemlich warm. Gewicht 2160 g, somit Gewichtsverlust 80 g. Bei der sofort vorgenommenen Section war nach Oeffnung der Bauchhöhle kein Phosphorgeruch wahrzunehmen. Die Leber zeigte sich vergrössert und eigenartig gelbrot gefärbt.

In sämmtlichen Organen, selbst im Magen und Darm, ist kein Phosphor durch Leuchten nachzuweisen, auch nicht nach Fresenius. Nach dem Dusart-Blondlotschen Verfahren tritt schwache Flammenfärbung durch die aus Darm und Leber in der Silbernitratlösung hervorgebrachten Niederschläge ein. Herz, Blut, Lunge (zus. 38 g) und auch die Nieren gaben keine Reaction

Versuch II.

Einem älteren, grossen Kaninchen wurden 0,04 g Phosphor als Oel in 2 Kapseln am Dienstag eingeführt. Ein Leuchten des Atems oder Harns war niemals zu bemerken. Am Mittwoch waren Fresslust und Bewegungen kaum verringert, am Donnerstag Morgen sass das Kaninchen traurig in einer Ecke, verschmähte jede Nahrung und verendete unter Zuckungen 49 Stunden nach der Vergiftung. Bei der sofortigen Section wurde in der Bauchhöhle kein Phosphorgeruch bemerkt, die Leber fiel wieder durch ihre eigenartige Färbung und Vergrösserung auf, desgl. die Muskatlunge. Durch Prüfung nach Mitscherlich und Fresenius war im Blut und in den Organen kein freier Phosphor nachzuweisen. Der Magen wurde durchbunden; die eine Hälfte liess nach Mitscherlich $^1/_2$stündiges Leuchten beobachten, der Phosphor im Destillat bestimmt, betrug 0,0045 g. Der andere

Teil des Magens wurde in eine Cigarrenkiste gelegt und 2 Fuss tief vergraben. Auch im Darm nebst Inhalt war deutlich freier Phosphor nachzuweisen. Die Prüfung der anderen Organe auf phosphorige Säure ergab in jedem Falle deren Anwesenheit, wenn auch in sehr geringer Menge. Ich beschloss daher bei den folgenden Vergiftungen grössere Phosphormengen anzuwenden und die Bestimmungen quantitativ auszuführen.

Versuch III.

Einem grossen Kaninchen von 3120 g Gewicht wurden 0,085 g Phosphor als Latwerge Vormittags beigebracht; in den ersten Stunden war keine Veränderung in dem Befinden zu constatiren, nach 3 Stunden hörte die Fresslust auf und trat Unruhe ein. Leuchten des Atems war nicht zu bemerken. Während der Nacht erfolgte der Tod. Gewichtsverlust 70 g. Bei der Section war weder von anderen Personen noch von mir Phosphorgeruch oder Leuchten zu beobachten; die Leber war weniger auffällig verändert. Die Prüfung der Leber, des Blutes und der Lungen auf freien Phosphor nach Fresenius lieferte kein Resultat. Sämmtliche Organe wurden nun mit Zink und Schwefelsäure nach dem oben beschriebenen Verfahren angesetzt und lieferten nach 14tägiger Behandlung folgendes Resultat:

Leber	225 g.	100 g untersucht. Molybd. Niederschlag	= 0,0072 g
	auf 225 g	berechnet	0,0162 g
Herz	28 g		0,0017 g
Nieren	29 g		0,0017 g
Blut	35 g		0,002 g
Uterus	280 g	100 g untersucht	0,0042 g
	auf 280 g	berechnet	0,0117 g
Lunge	40 g		0,0016 g
Gehirn	42 g		0,0014 g

Nach Finkener enthält der Niederschlag von phospho-molybdäns. Ammonium 3,794 % P^2O^5, das würde entsprechen

2,939 % P^2O^3 und
1,657 % P.

Die Organe enthielten also, auf 100 g Substanz bezogen:

	Mo. Niederschl.	P^2O^3.	P.
Leber	0,0072	0,000212	0,000119 g
Herz	0,0060	0,000176	0,000099 g
Nieren	0,0058	0,000170	0,000096 g
Blut	0,0057	0,000166	0,000094 g
Uterus	0,0042	0,000123	0,000069 g
Lunge	0,0040	0,000117	0,000066 g
Gehirn	0,0033	0,000097	0,000055 g

Im Magen und an allen Stellen des Darmkanals liess sich überall freier Phosphor nachweisen, derselbe betrug im

Magen 0,030 g P.
Darm 0,021 „ „

Die **Versuche IV** und **V** an Kaninchen, die mit 0,1 und 0,15 g Phosphor vergiftet waren, ergaben ungefähr ähnliche Zahlen. In Bezug auf die Quantität ändern die Organe die Reihenfolge, die Leber enthält aber wieder am meisten phosphorige Säure.

Versuch VI.

Um zu sehen, wie sich bei grösseren Tieren die Verteilung gestaltet, und namentlich um grössere Mengen des Untersuchungsobjectes der Prüfung unterziehen zu können, wurde weiter ein grosser alter Hund zur Vergiftung gewählt. Derselbe wog 33,15 kg und erhielt am Freitag 10 Uhr 0,3 g Phosphor als Latwerge. In den ersten Stunden konnte kein Leuchten des Atems beobachtet werden, nur bedeutend vermehrter Durst stellte sich ein. Dann trat krampfartiges Aufstossen ein, wobei rauchende Phosphordämpfe dem Rachen entstiegen, nach 4 Stunden heftiges Erbrechen. Dasselbe wiederholte sich nach jeder neuen Nahrungsaufnahme während der nächsten Stunden, dann trat Ruhe ein. Am folgenden Tag bedeutender Durst, weniger Appetit und kein phosphorhaltiger Atem. Vier Stunden nach der Fütterung wurden dem Tiere wieder 0,2 g Phosphor beigebracht, die nach $2^1/_2$ Stunden Erbrechen hervorriefen. Sonntag war die Fresslust noch geringer, der Hund traurig und niedergeschlagen. Er erhielt abermals 0,1 g Phosphor,

der nach 3 Stunden erbrochen wurde. Am Montag nahm das Tier keine feste Nahrung mehr zu sich, genoss aber gern Milch; es bekam 0,2 g Phosphor, der auch bald wieder ausgestossen wurde, dann wurde es am Nachmittag mit 0,3 g Strychn. nitricum, das als Lösung in den Rachen gegossen wurde, getötet. Gewicht 31,55 kg, Gewichtsverlust 1,6 kg

Bei der am nächsten Tage erfolgten Section erwiesen sich die Organe wenig verändert, Blut flüssig, Phosphorgeruch kaum zu bemerken. Nach Mitscherlich war in Leber, Herz und Blut kein Leuchten zu erkennen; nach Fresenius konnten folgende Mengen freien Phosphors nachgewiesen werden:

Gew. d. Organe.	In Unters. gen.	Darin Mo. Niederschl.
Leber 1270 g	200 g	0,0066 g
Herz 270 g	100 g	0,0024 g
Nieren 300 g	100 g	unwägbare Spuren.
Blut 750 g	200 g	
Lunge 500 g	200 g	
Milz 145 g	145 g	
Harn u. Blase 80 g	80 g	kaum Spuren.
Gehirn 420 g	200 g	
Uterus u. 8 Embr. 500 g	200 g	

Auf 100 g Substanz bezogen enthielten also
Leber 0,054 mg freien Phosphor
Herz 0,039 „ „ „

Behufs Prüfung auf phosphorige Säure wurden die oben untersuchten Substanzen mit Schwefelsäure und Zink versetzt und nach Vorschrift verfahren. Die schliesslich restirenden Molybdän-Niederschläge ergaben nach Umrechnung auf 100 g Substanz

Leber	0,321 mg	P^2O^3.
Herz	0,275 „	„
Blut	0,265 „	„
Blase und Harn	0,253 „	„
Gehirn	0,203 „	„
Lunge	0,187 „	„
Uterus	0,150 „	„
Milz	0,142 „	„
Nieren	0,243 „	„

Der Magen 280 g war frei von Speiseresten, die Wandungen nur mit einem gelblichen Schleim bezogen. Die Därme 780 g enthielten ausserordentlich wenig Fäces. Im Magen war kein freier Phosphor mehr nachzuweisen, nur Spuren von phosphoriger Säure, während im Darm nach Mitscherlich noch mattes Leuchten wahrgenommen werden konnte.

Versuch VII.

Zur weiteren Untersuchung wurde ein junges Schwein verwendet, das sich auf dem Transport einen Hinterschenkelbruch zugezogen hatte Sonst war das Tier gesund und von enormer Fresslust, die am Abend befriedigt wurde. Am nächsten Morgen erhielt es 0,6 g Phosphor, 0,5 g als Latwerge und 0,1 g als Phosphoröl, wodurch dem Tier scheinbar in den nächsten Stunden keine Unbequemlichkeiten erwuchsen. Leuchten des Atems war nicht zu constatiren. Nach 7 Stunden erhielt es Fressen, das mit Begierde verschlungen, teilweise aber 2 Stunden später erbrochen wurde. Am nächsten Morgen wurde von dem Tier keine Nahrung mehr genommen, es lag still und war wenig empfindlich gegen Berührung; 25 Stunden nach der Vergiftung verendete es unter Röcheln und krampfartigem Zucken.

Gewicht vor der Vergiftung	24,5 kg
„ nach dem Tode	24,1 kg
Gewichtsverlust	0,4 kg

Bei der Section war ein Phosphorgeruch in der Bauchhöhle nicht zu bemerken, derselbe schien aber bei der Oeffnung der Schlagadern deutlich hervorzutreten. Die Organe waren ausserordentlich charakteristisch verändert. Die Leber war ganz aschfarben und zeigte kaum einzelne Stellen von natürlicher Färbung. Desgleichen sah die Lunge ganz muskatartig aus. Trotz des vorher wahrgenommenen Phosphorgeruchs war in Blut, Herz und Leber kein Leuchten bei der Destillation im Mitscherlich'schen Apparat zu beobachten, obwohl die Destillation sofort vorgenommen wurde. Bei der weiteren Behandlung nach der Methode von Fresenius ergaben sich folgende Resultate:

Gewicht der Organe	In Untersuchung genommen	P. auf 100 g Untersuchungssubstanz.
Leber 740 g	200 g	0,231 mg
Herz 180 „	100 „	0,203 „
Blut 240 „	100 „	0,180 „
Nieren 170 „	100 „	0,102 „
Lunge 560 „	200 „	0,053 „
Gehirn 240 „	100 „	0,038 „
Milz 28 „	28 „	Spuren.

Harnblase war gänzlich entleert.

Die weitere Untersuchung auf phosphorige Säure ergab auf 100 g Untersuchungssubstanz berechnet

Leber 0,432 mg P^2O^3.
Herz 0,376 „ „
Nieren 0,236 „ „
Blut 0,208 „ „
Gehirn 0,184 „ „
Lunge 0,103 „ „
Milz 0,098 „ „

Im Magen 600 g, sowie im Darm und Inhalt 1950 g waren reichliche Mengen Phosphor nachzuweisen, desgl. auch phosphorige Säure. Im

Magen 0,134 g Phosphor
Darm 0,05 „ „

Ich hatte gehofft, eine entsprechende Untersuchung auch an einer menschlichen Leiche ausführen zu können, es ist aber bis zum Abschluss dieser Arbeit kein Fall von Phosphorvergiftung dem Laboratorium des Herrn Dr. C. Bischoff zur Untersuchung überwiesen worden.

Die durch die vorstehenden Versuche gefundenen Zahlen lassen es als unzweifelhaft erscheinen, dass der Phosphor als solcher in das Blut übergeht und den einzelnen Organen zugeführt wird. Gleichzeitig giebt die Kleinheit der Zahlen aber auch eine Erklärung dafür, dass es nur in den seltensten Fällen möglich sein wird, den Phosphor durch Leuchten im Mitscherlich'schen Apparat nachzuweisen, zumal bei diesem Verfahren die Untersuchungssubstanz erst noch mit einer sehr grossen Menge Wasser verdünnt werden muss, damit man eine Destillation ausführen kann.

Nach den Versuchen von Vohl[1]) ist das Blut imstande bei Abschluss der atmosphärischen Luft eine bedeutend grössere Menge Phosphor zu resorbiren. Dass im tierischen Organismus keine grössere Anhäufung von Phosphor stattfindet, erklärt sich wohl daraus, dass durch die Atmung ein beträchtlicher Teil der Oxydation unterworfen wird, worauf die Gegenwart von phosphoriger Säure hindeutet. Aber auch letztere scheint im lebenden Organismus ziemlich schnell in die höhere Oxydationsstufe überzugehen. Die Möglichkeit einer grösseren Phosphoraufnahme durch das Blut war in den letzten Experimenten jedenfalls vorhanden, da sich nach dem Tode noch grosse Mengen Phosphor im Magen und Darm nachweisen liessen.

Die gefundenen Zahlen lassen wohl auch darauf schliessen, dass man Erscheinungen, wie das Leuchten des Atems oder des Urins nur sehr selten wird beobachten können. Bei meinen Versuchen blieben sie vollständig aus, denn der Phosphordampf, der beim Versuch VI[2]) dem Rachen des Hundes entströmte, ist wohl nur als aus dem Magen kommend zu betrachten.

Um schliesslich noch zu constatiren, wie lange sich post mortem sowohl der Phosphor als auch die phosphorige Säure in den Organen nachweisen lassen, stellte ich folgende Versuche an:

Versuch VI[3]) hatte ergeben, dass in der Leber und im Herz freier Phosphor nachzuweisen war. Die Untersuchungen wurden mit neuer Substanz wiederholt und ergaben auf 100 g Substanz bezogen, folgenden Phosphorgehalt:

Bei der Section		nach 3 Tagen	nach 8 Tagen
Leber	0,0546 mg P.	0,023 mg	kaum Spuren.
Herz	0,039 „ „	Spuren.	nichts.
Blut	Spuren.	nichts.	nichts.
Nieren	Spuren.	nichts.	nichts.

In derselben Weise wurde mit den Organen vom Versuch VII[4]) verfahren:

[1]) Berlin. klin. Wochenschr. 1865. 32 u. 33.
[2]) cf. Seite 28.
[3]) und [4]) cf. Seite 29 und 30.

Bei der Section		nach 8 Tagen	nach 14 Tagen
Leber	0,231 mg P.	0,058 mg P.	nichts.
Herz	0,203 „ „	0,103 „ „	„
Blut	0,180 „ „	0,042 „ „	„
Nieren	0,102 „ „	nichts	„
Lunge	0,053 „ „	„	„
Gehirn	0,038 „ „	„	„

Die Prüfung auf phosphorige Säure führte zu folgenden Mengen von P^2O^3 in je 100 g Substanz:

Beim Versuch VI.

Bei der Section		nach 8 Tagen	nach 14 Tagen
Leber	0,321 mg P^2O^3.	0,153 mg	Spuren.
Herz	0,275 „ „	0,163 „	„
Blut	0,265 „ „	0,120 „	„
Nieren	0,243 „ „	Spuren.	nichts.
Gehirn	0,203 „ „	„	„
Lunge	0,187 „ „	„	„
Uterus	0,150 „ „	„	„

Milz und Harn konnten nicht weiter untersucht werden, da kein Material mehr vorhanden war. Bei den Organen vom Versuch VII war nach Verlauf von vier Wochen in keinem Falle mehr phosphorige Säure zu ermitteln.

Sowohl der Phosphor, als auch die phosphorige Säure setzen sich also ziemlich schnell auch im toten Organismus in ihre höhere Oxydationsstufe, die Phosphorsäure, um, wie dies bei ihrer äusserst geringen Menge und feinen Verteilung kaum anders zu erwarten ist. Fälle, wie der von Poleck[1]) erörterte, dass phosphorige Säure noch 3 Monate nach der Bestattung in den Organen nachzuweisen war, dürften wohl nur sehr selten anzutreffen sein. Anders verhält es sich, wenn sich beim Tode noch freier Phosphor im Magen oder Darmtractus befindet. Dieser Phosphor ist gegen die Oxydation ziemlich beständig, da er ja nicht annähernd so fein verteilt ist, wie der im Blute nach der Resorption.

Schon Medicus[2]), Fischer und Müller[3]), Hessler[3]), Elvers[4]) und Andere haben den Phosphor noch nach

[1]) Archiv der Pharm. 1887. Bd. 25. Heft 5.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 19. S. 164.
[3]) Dragendorff 1888. S. 100.
[4]) Otto, Ausmitt. d. Gifte. 1884.

15 Wochen in Cadavern durch Leuchten erkannt. Dies bestätigen auch die im ersten Teil der Arbeit angestellten Versuche, nach denen 1 mg Phosphor in einer Verdünnung von 1 : 200000 noch nach 12 Wochen nachgewiesen werden konnte.[1]) In dem vergrabenen Magen (Gehalt 0,0045 g P; vergl. Exper. II.[2]) konnte der Phosphor nach 14 Wochen noch deutlich erkannt werden, desgleichen auch nach $^1/_2$ Jahr in Leichenteilen, die mit 0,004 g Phosphor versetzt waren und in offenen Gefässen gestanden hatten

---

In vorstehender Abhandlung glaube ich folgendes nachgewiesen zu haben:

I. Die Beobachtungen des Professor Selmi über die spontane Entwickelung von flüchtigen Phosphorprodukten in Leichenteilen bestätigten sich nicht. Die Wiederholung der Selmi'schen Versuche führte zu sehr abweichenden Resultaten, wie auch zahlreiche andere Objecte nach kürzerer oder längerer Fäulnis keine flüchtigen Phosphorproducte entwickelten. Die Anwendung der besprochenen Methoden zur Auffindung des Phosphors und der phosphorigen Säure dürften also durchaus zulässig sein.

II. Meine Versuche haben ferner ergeben, dass viele von den Verbindungen, die nach den Angaben der Lehrbücher das Leuchten des Phosphors im Mitscherlich-schen Apparat verhindern sollen, kaum einen störenden Einfluss ausüben. Und selbst viele derjenigen Verbindungen, welche die Leuchterscheinung beeinträchtigen, dürften bei den toxicologischen Untersuchungen kaum in Betracht zu ziehen sein, da sie nach den quantitativen Versuchen in so grossen Mengen im Verhältnis zum Phosphor vorhanden sein müssen, dass sie ihrerseits selbst als Gifte wirken würden.

---

[1]) cf. Seite 16.
[2]) cf. Seite 26.

III. Die Versuche an Tieren haben den Beweis erbracht, dass der Phosphor als solcher in das Blut übergeht und in allen Organen nachzuweisen ist. Die beigefügten Tabellen geben Aufschluss darüber, wie sich die Verteilung des Phosphors und der phosphorigen Säure in den einzelnen Organen gestaltet, und zeigen ferner, wie schnell und in welchem Verhältnis die Oxydation des Phosphors und der phosphorigen Säure nach dem Tode in den Organen vor sich geht.

Herrn Dr. C. Bischoff sage ich an dieser Stelle für das rege Interesse, welches derselbe meiner Arbeit entgegengebracht, sowie für seine freundliche Unterstützung bei der Anfertigung derselben meinen wärmsten Dank.

Druck von Rudolf Isaac, Charlottenburg.